

①

⑬日本国特許庁
公開特許公報

⑭特許出願公開
昭53—74101

⑮Int. Cl.³
D 21 C 3/02
D 21 C 3/04

識別記号

⑯日本分類
39 A 431
39 A 44

庁内整理番号
6365—47
6365—47

⑰公開 昭和53年(1978)7月1日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑱パルプの製造方法

⑲特 願 昭51—148492
⑳出 願 昭51(1976)12月10日
㉑発 明 者 中村正人
東京都港区白金6—5—12—20
1
同 野村芳禾

東京都江戸川区南篠崎町5339
㉒発 明 者 内本岩宏
千葉市小中台町1207—1
㉓出 願 人 本州製紙株式会社
東京都中央区銀座五丁目12番8
号
㉔代 理 人 弁理士 湯浅恭三 外2名

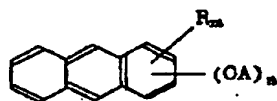
明 細 書

1〔発明の名称〕

パルプの製造方法

2〔特許請求の範囲〕

(1) リグノセルロース物質をアルカリ性薬液または亜硫酸塩を含む薬液で処理してパルプ化する蒸解工程において、アルカリ性薬液または亜硫酸塩を含む薬液からなる蒸解液に、一般式：



で表わされるヒドロキシアントラセンまたはヒドロキシアントラセンの誘導体〔ただし式中RはH、COOX（ここにXはHまたはNa）またはSO₃Y（ここにYはHまたはNa）を表わし、AはHまたはNaを表わし、nは0、1または2を表わし、mは1または2を表わす。RがHの場合とは、アントラセン核中の炭素原子にHが直接結合してその部分がOH₂となり、その部分の2重結合が失われる

場合を意味する。〕を蒸解助剤として添加して、アルカリ法または亜硫酸塩法によりリグノセルロース物質の蒸解を行なうことを特徴とするパルプの製造方法。

(2) ジヒドロキシアントラセン、ジヒドロジヒドロキシアントラセン、カルボキシジヒドロアントラセンおよびジヒドロアントラセンスルホン酸塩からなる群より選ばれる少なくとも1員を蒸解液に添加して蒸解を行なうことを特徴とする、特許請求の範囲第1項の方法。

(3) 総乾テツブ重量の約0.005～3%のヒドロキシアントラセンまたはヒドロキシアントラセン誘導体を用いることを特徴とする、特許請求の範囲第1項または第2項の方法。

(4) 総乾テツブ重量の約0.01～0.1%のヒドロキシアントラセンまたはヒドロキシアントラセン誘導体を用いることを特徴とする特許請求の範囲第1項または第2項の方法。

3〔発明の詳細な説明〕

本発明はパルプの製造方法に関する。さらに詳

しくは、アルカリパルプ、亜硫酸塩パルプ等のパルプの蒸解工程において、通常の蒸解液にヒドロキシアントラセンまたはその誘導体を添加して蒸解することを特徴とするパルプの製造方法に關する。本明細書中でアルカリパルプ蒸解とは、クラフト法、ソーダ法、炭酸ソーダ法等の各種アルカリ蒸解法の総称であり、また亜硫酸塩蒸解とは、アルカリ性亜硫酸塩法、中性亜硫酸塩法、重亜硫酸塩法等の各種亜硫酸塩蒸解法の総称である。

木材、バガス、麻、その他のリグノセルロース物質からパルプを製造するに際し、パルプ化歩留を向上させると共に、蒸解速度を高め、パルプ品質の向上をはかることは、原本原単位やエネルギー原単位を低下させて良質な製品を経済的に生産するための不可欠の条件であり、それを目的とした種々の試みが古くからなされてきた。例えば木材その他のリグノセルロース物質を水酸化ナトリウムおよび酸化ナトリウムを主成分とする薬液で蒸解するクラフト法においては、いわゆるポリサルファイド法と呼ばれる多硫化ソーダによつて蒸

解を行なう変法が試みられているほか、ボロヘイドライドを添加する方法、ヒドラジンを添加する方法、ヒドロキシアミンを添加する方法など、種々の改良法が提案されてきた。しかしながら、これらの方法はいずれも、設備の変更が必要であつたり、製造コストの大巾アップが伴うなどの不利な要因が含まれるほか、N材には有効であるがL材には効果が小さい等の欠点があつて実用化に適さぬものが多く、ポリサルファイド法以外は実験段階に留まるものが多かつた。本発明は、上述のごとき欠点のない新規なパルプの製造方法を提供せんとするものである。

本発明は、繊維原料である木材、バガス、麻その他のリグノセルロース物質をアルカリ性薬液で処理するアルカリパルプ⁷化工程または前述のごときリグノセルロース物質を、亜硫酸塩を含む薬液で処理する亜硫酸塩パルプ化工程において、前記薬液からなる蒸解液に少量のヒドロキシアントラセンまたはヒドロキシアントラセンの誘導体を添加して蒸解処理を行なうことを特徴とする新規な

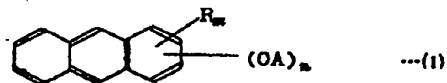


パルプの製造方法を提供するものである。

本発明に従つて、アルカリ蒸解液または亜硫酸塩蒸解液に少量のヒドロキシアントラセンまたはその誘導体を添加して繊維原料の蒸解を行なうことにより、リグノセルロース物質中のリグニンの溶出速度が実質的に高められ、従つて蒸解速度が高められる。また、同一蒸解度におけるパルプ歩留が実質的に改善される。これは、蒸解液中に加えられたヒドロキシアントラセンまたはその誘導体が蒸解助剤として働き、蒸解中のセルロースやヘミセルロースの崩壊を防ぐと共に、リグニンの溶出を促進するためである。その結果、蒸解歩留が改善されると共にパルプの品質も向上し、また蒸解速度の改善に伴う効果として蒸解薬品および加熱用蒸気の節減ができる利点がある。

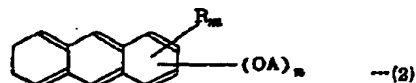
本発明の実施にあたり、前記の蒸解助剤として使用することのできる化合物は、アントラセン核中の炭素に直接結合している水素原子の少なくとも1つが水酸基で置換されたヒドロキシアントラセンまたはその誘導体であつて、次の一般式で表

わすことのできる化合物である。

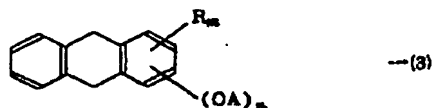


ただし、上記の式中、RはH、COOX (XはHまたはNa)またはSO₃Y (YはHまたはNa)を表わし、AはHまたはNaを表わし、nは0、1または2であり、mは1または2である。RがHの場合とは、アントラセン核中の炭素原子にHが直接結合してその部分がCH₂となりその部分の2重結合が失なわれる場合を意味する。

上述の一般式(1)で表わされる化合物には、アントラセン核中の炭素原子に水素が付加して、少なくとも1部の2重結合が失なわれたもの、たとえば次の一般式で表わすことのできるもの：



または



(ここに、R、A、 n および m の表わす意味は上述の通り。)も含まれる。

これらの化合物のうちで、本発明の実施において用いて最もよい効果が得られるものは、ジヒドロキシアントラセン、ジヒドロジヒドロキシアントラセン、カルボキシジヒドロアントラセンおよびジヒドロアントラセンカルボン酸とそのNa塩、ジヒドロキシアントラセンカルボン酸とそのNa塩等である。

本発明の方法を実施する場合に、上述の蒸解助剤は、蒸解する原料チップの総乾量の0.005〜3重量%に相当する重量を蒸解液に添加して用いることが好ましく、さらに、上記と同じ基準で0.01〜0.1重量%を蒸解液に添加して用いれば最も良い効果が得られる。また、上記一般式で表

第 1 表

	ジヒドロジヒドロキシ アントラセンを加え たクラフト蒸解 (本発明)	ジヒドロジヒドロキ シアントラセンを加 えないクラフト蒸 解(従来技術)
蒸解歩留 %	48.6	46.5
カンパー価	42	51
比破裂度	6.9	6.2
裂断長 Km	8.2	7.0
比引裂度	170	170

実施例 2

広葉樹チップ700gを4Lのオートクレーブに詰め、これに苛性ソーダ15.5%(Na₂Oとして)のソーダ蒸解液を加え、さらにジヒドロキシアントラセンを、総乾チップ重量の0.02%相当量添加し、155℃で75分間蒸解した。一方、比較のため、ジヒドロキシアントラセンを加えないこと以外は上記と同じ条件で通常のソーダ法による蒸解を行なった。これらの蒸解試験の結果は、下記第2表に示す通りであつた。

特開昭53-74101(3)

わしたジヒドロキシアントラセン等は、無水フタル酸またはナフトキノン、等とブタジエンとのディールスーアルダー反応によつて容易に合成することができる。蒸解液への溶解も極めて容易である。上記の蒸解助剤を所定量加えること以外は通常の蒸解条件に何らの変更を来らすことも要しない。

以下実施例により説明する。

実施例 1

針葉樹チップ600gを4Lのオートクレーブに詰め、これに活性アルカリ17%, 酸化度25%のクラフト蒸解液を加え、さらにジヒドロジヒドロキシアントラセンを総乾チップ重量に対し0.05%添加して、165℃で75分間蒸解した。一方、比較のため、ジヒドロジヒドロキシアントラセンを加えないこと以外は前記と同じ条件で通常のクラフト法による蒸解を行なった。これらの蒸解試験の結果は、下記第1表に示す通りであつた。

第 2 表

	ジヒドロキシアント ラセンを加えたソー ダ蒸解(本発明)	ジヒドロキシアント ラセンを加えないソー ダ蒸解(従 来技術)
蒸解歩留 %	53.9	53.0
カンパー価	50	78
比破裂度	4.3	3.0
裂断長 Km	6.1	4.5
比引裂度	110	100

実施例 3

広葉樹チップ700gを4Lのオートクレーブに詰め、これに、炭酸ソーダ10%を含み、ジヒドロキシアントラセンカルボン酸ソーダを総乾チップ重量の0.1%相当量加えた炭酸ソーダ法蒸解液を加えて180℃で20分間蒸解した。蒸解チップをデイスクレフアイナーでフリーネス450ccに叩解して抄紙した。一方、比較のため、ジヒドロキシアントラセンカルボン酸ソーダを加えないこと以外は上記と全く同様にして、通常の炭酸

ソーダ法蒸解を行なった。これらの蒸解試験の結果は、下記第3表に示す通りであつた。

第 3 表

	ジヒドロキシアントラセンカルボン酸ソーダを加えた炭酸ソーダ蒸解（本発明）	ジヒドロキシアントラセンカルボン酸ソーダを加えない炭酸ソーダ蒸解（従来技術）
蒸解歩留 %	82.0	78.9
比破裂度	18	17
裂断長 Km	3.2	2.5
耐折度	20	14
比リングクラッシュ	14.2	13.5
比コンラクラッシュ	19.5	19.0

実施例 4

亜麻400gを4Lのオートクレーブに詰め、これに、亜硫酸ソーダ18g、苛性ソーダ3g（対原料）を含む蒸解液で原料重量に対しジヒドロキシアントラセンカルボン酸ソーダを0.05%加えたものを加え、180℃で4時間蒸解した。別に、比較のためジヒドロキシアントラセンカルボン酸ソーダを加えないものも同様にして蒸解を行なった。これらの蒸解試験の結果は下記第4表に示す通りであつた。

第 4 表

	ジヒドロキシアントラセンカルボン酸ソーダを加えた炭酸ソーダ蒸解（本発明）	ジヒドロキシアントラセンカルボン酸ソーダを加えない炭酸ソーダ蒸解（従来技術）
蒸解歩留 %	62.5	58.5
カッパ値	8	12
裂断長 Km	8.9	7.6
比引裂度	190	170

特許出願人 本州製紙株式会社

代理人 弁理士 湯 浅 恭 三
代理人 弁理士 池 永 光 弥
代理人 弁理士 丸 岡 政 彦

手 続 補 正 書

昭和 53 年 3 月 8 日

特許庁長官 熊 谷 善 二 殿

1. 事件の表示

昭和 51 年特許願第 148492 号

2. 発明の名称

パルプの製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人
住 所
名 称 (540) 本州製紙株式会社

4. 代 理 人

住 所 東京都千代田区大手町二丁目2番1号
新大手町ビル 206号室
氏 名 (2770) 弁理士 湯 浅 恭 三

5. 補正の対象

明細書の〔特許請求の範囲〕と〔発明の詳細な説明〕の欄

6. 補正の内容

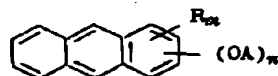
別紙の通り



別 紙

1. 特許請求の範囲を下記のごとく訂正する。

「(1) リグノセルロース物質をアルカリ性薬液または亜硫酸塩を含む薬液で処理してパルプ化する蒸解工程において、アルカリ性薬液または亜硫酸塩を含む薬液からなる蒸解液に、一般式：



で表わされるヒドロキシアントラセンまたはヒドロキシアントラセンの誘導体〔ただし式中RはH、COOX（ここにXはHまたはNe）またはBO₂Y（ここにYはHまたはNe）を表わし、AはHまたはNeを表わし、mは0、1または2を表わし、nは1または2を表わす。RがHの場合とは、アントラセン核中の炭素原子にHが直接結合してその部分がCH₂となり、その部分の2重結合が失われる場合を意味する。〕を蒸解助剤として添加して、アルカリ法または亜硫酸塩法によりリグノセルロース物質の蒸解を行

なうことを特徴とするペルプの製造方法。

(2) ジヒドロキシアントラセン、ジヒドロジヒドロキシアントラセン、カルボキシジヒドロキシアントラセンおよびジヒドロキシアントラセンスルホン酸塩からなる群より選ばれる少なくとも1員を蒸解液に添加して蒸解を行なうことを特徴とする、特許請求の範囲第1項の方法。

(3) 絶乾チップ重量の約0.005～3%のヒドロキシアントラセンまたはヒドロキシアントラセン誘導体を用いることを特徴とする、特許請求の範囲第1項または第2項の方法。

(4) 絶乾チップ重量の約0.01～0.1%のヒドロキシアントラセンまたはヒドロキシアントラセン誘導体を用いることを特徴とする特許請求の範囲第1項または第2項の方法。』

2. 明細書第7頁下から第10～9行に「カルボキシジヒドロキシアントラセンおよびジヒドロキシアントラセンスルホン酸」とあるのを「カルボキシヒドロキシアントラセンおよびジヒドロキシアントラセンスルホン酸」と訂正する。

手 続 補 正 書

昭和53年 3月10日

特許庁長官 熊谷 善二 殿

1. 事件の表示

昭和51年特許願第 148492 号

2. 発明の名称

ペルプの製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所

名 称 (540) 本州製紙株式会社

4. 代 理 人

住 所 東京都千代田区大手町二丁目2番1号
新大手町ビル 206号室

氏 名 (2770) 弁理士 湯 淺 恭 三

5. 補正の対象

明細書の「特許請求の範囲」と「発明の詳細な説明」の欄

6. 補正の内容

別紙の通り



特開 昭53-74101(5)
3. 同第7頁下から第8行に「ジヒドロキシアントラセンカルボン酸とそのNa塩」とあるのを別紙する。

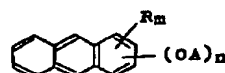
4. 同第7頁下から第9行に「そのNa塩」とあるのを「それらのNa塩」と訂正する。

以 上

(別紙)

(1). 特許請求の範囲を下記のごとく訂正する。

「(1) リグノセルロース物質をアルカリ性薬液または亜硫酸塩を含む薬液で処理してペルプ化する蒸解工程において、アルカリ性薬液または亜硫酸塩を含む薬液からなる蒸解液に、一般式:



で表わされるヒドロキシアントラセンまたはヒドロキシアントラセンの誘導体〔ただし式中RはH、OOR (ここにRはHまたはNa)またはRO₂X (ここにXはHまたはNa)を表わし、AはHまたはNaを表わし、nは0、1または2を表わし、mは1または2を表わす。RがHの場合とは、アントラセン核中の炭素原子にHが直接結合してその部分がOHとなり、その部分の2重結合が失われる場合を意味する。〕を蒸解助剤として添加して、アルカリ法または亜硫酸塩法によりリグノセルロース物質の蒸解を行なうことを特徴とするペルプの製造方法。

(2) ジヒドロキシアントラセン、ジヒドロジヒド

ロキシアントラセン、カルボキシジヒドロキシアントラセンおよびジヒドロキシアントラセンスルホン酸塩からなる群より選ばれる少なくとも1員を蒸解液に添加して蒸解を行なうことを特徴とする、特許請求の範囲第1項の方法。

(3) 絶乾ナツブ重量の約0.005～3%のジヒドロキシアントラセンまたはヒドロキシアントラセン誘導体を用いることを特徴とする、特許請求の範囲第1項または第2項の方法。

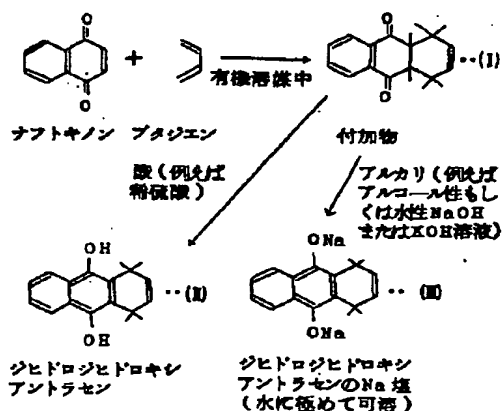
(4) 絶乾ナツブ重量の約0.01～0.1%のジヒドロキシアントラセンまたはヒドロキシアントラセン誘導体を用いることを特徴とする特許請求の範囲第1項または第2項の方法。

(5) ジヒドロキシアントラセンがナフトキノンとブタジエンとのディールス-アルダー反応付加物から得られたジヒドロジヒドロキシアントラセンであることを特徴とする特許請求の範囲第3項または第4項の方法。

(2) 明細書第7頁末行～第8頁第5行に「表わした……容易である。」とあるのを下記のとく訂

正する。

「表わしたもののうち、たとえばジヒドロジヒドロキシアントラセンは、周知の方法すなわちなフトキノンとブタジエンとのディールス-アルダー反応によつて容易に合成することができる。例えば、ナフトキノンとブタジエンとをメタノール、エタノール、ベンゼン、クロロナフタレン等の有機溶媒中でディールス-アルダー反応させれば、次式(I)で表わされる付加物が生成し、これは酸またはアルカリの作用で極めて容易にしかも定量的にジヒドロキシ型すなわちエノール型に異性化させることができ、次式(II)または(III)で表わされるジヒドロジヒドロキシアントラセンまたはそのアルカリ塩を合成することができる。



これらの化合物は、フェノール性の親水基を有しているため、蒸解液への溶解も極めて容易である。」

(3) 同第8頁第12～13行に「さらに……アントラセンを」とあるのを、「さらに、ナフトキノンとブタジエンとのディールス-アルダー反応付加物から得られたジヒドロジヒドロキシアントラセンを」と訂正する。

以 上